الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التربية الوطنية | مديرية التربية لولاية الوادي

امتحان البكالوريا التجريبي | ثانويات ولاية الوادي

الشعبة : تقني رياضي | دورة مـــــــاي 2019

اختبار في مادة: التكنولوجيا (هندسة الطرائق) | المدة: 4 ســـا و30 دقيقة

على المترشح ان يختار موضوع واحد

الموضوع الأول

التمرين الأول: (07 نقاط)

I) ليكن تفاعل الإحتراق التالي :

$$C_nH_{2n-6\,(liq)} \quad \frac{3n-3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow n\,CO_{2\,(g)} + (n-3)\,H_2O_{\,(liq)} \qquad \Delta H^0_{comb} = -3317{,}5\,kJ/mol$$

يحترق $m_A=6{,}3g$ من فحم هيدروجيني أروماتي سائل (A) صيغته المجملة $C_nH_{2n-6(liq)}$ في مسعر حراري سعته الحرارية $C_{cal}=250\ J/K$ ويحتوي على $m_{eau}=9000\ g$ من الماء. إذا علمت أن درجة الحرارة الابتدائية $T_1=20°C$ و درجة حرارة التوازن $T_{eq}=27°C$. يعطى : $c_{eau}=4{,}185J.g^{-1}.k^{-1}$

1- ماهي كمية الحرارة Q_1 التي اكتسبتها الجملة (مسعر + ماء) ؟.

2- استنتج كمية الحرارة Q_{comb} الناتجة عن إحتراق المركب السائل (A).

3- أثبت أن $n=6$ وأعط الصيغة نصف المفصلة للمركب السائل (A).

II) بغرض تحضير بوليمير صناعي اسمه (PETE) يستخدم لتصنيع أحد أنواع ألياف النسيج الاصطناعية وقناني تغليف الماء والأطعمة وذلك انطلاقا من المركب (A) السابق وفق التفاعلات المتسلسلة التالية :

1) $A + H_3C{-}Cl \xrightarrow{AlCl_3} B + HCl$

2) $B + H_3C{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_{para} + H_2O$

3) $C \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} D + ...$

4) $H_3C{-}C(=O){-}H \xrightarrow[2)H_2O]{1)LiAlH_4} E$

5) $E \xrightarrow[350\,°C]{Al_2O_3} F + H_2O$

6) $F \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4(dil)} G$

7) $nD + nG \longrightarrow PETE + mH_2O$

1- عين الصيغ النصف مفصلة للمركبات : B . C. D . E .F . G . (PETE) .

2- اقترح وسيطا آخر بالنسبة للتفاعلين (5) و (6) .

3- أحسب الكتلة المولية للبوليمير المتشكل في التفاعل (7) ،إذا كانت درجة البلمرة هي 18000 .

4- ما نوع البلمرة الممثلة في التفاعل (7) ؟. مثل مقطع من هذا البوليمير يتكون من وحدتين بنائيتين.

التمرين الثاني: (07 نقاط)

I. يتفاعل الغليسيرول مع مولين من حمض دهني A قرينة يوده هي $I_i = 90{,}07$ ورمزه ($Cn = 1\Delta^9$) ومول من حمض دهني B قرينة يوده $I_i = 0$ ليعطي ثلاثي غليسيريد (TG) كتلته المولية $M(TG) = 858\,g.mol^{-1}$

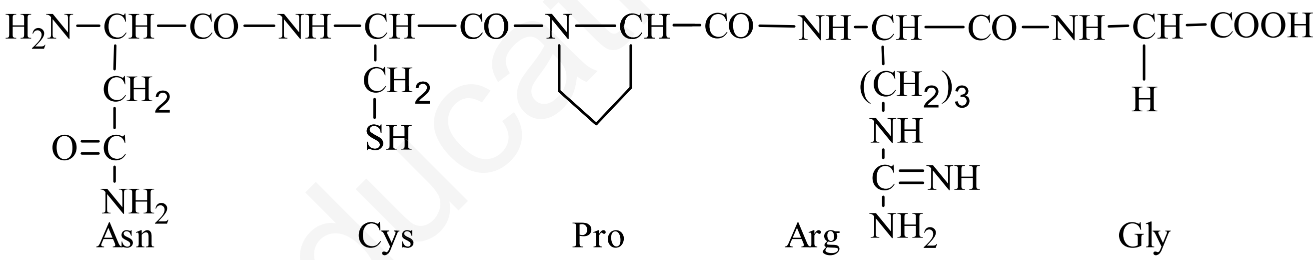
1. جد الصيغة نصف المفصلة للحمضين الدهنيين A و B.

2. اكتب الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثلاثي الغليسيريد (TG).

3. احسب قرينة التصبن I_s لثلاثي الغليسيريد.

يعطى: $M_K = 39$ g/mol ; $M_I = 127$g/mol ; $M_C = 12$g/mol ; $M_O = 16$g/mol ; $M_H = 1$g/mol

II.الفازوبرسين هرمون بيبتيدي والعمل الرئيسي لهذا الهرمون هو إعادة امتصاص الماء في الكلية اخذنا مقطعا منه



1) اكتب الصيغة نصف مفصلة للبيبتيد عند pH=1.

2) صنف كل من Asn , Cys, Gly.

3) اعط الصيغ الأيونية للسيستئين (Cys) لما يتغير pH من 1 الى 13، وأحسب pH_i.

4) لفصل مزيج من الأحماض الأمينية (Cys)، (Arg) ، (Pro) نستعمل جهاز الهجرة الكهربائية ومحلول منظم ذو pH= 6,30

أ) حدد مواضع الاحماض الأمينية على شريط الهجرة الكهربائية.

ب) اكتب الصيغ الأيونية لكل من (Cys) و (Pro) عند قيمة pH= 6,30 مع التبرير.

pKa_R	pKa_2	pKa_1	الحمض الأميني
12,48	9,04	2,19	Arg
8,18	10,28	1,96	Cys
///////	10,60	1,99	Pro

التمرين الثالث: (06 نقاط)

نتائج الدراسة الحركية لتفاعل تصبن المركب A مبينة في الجدول التالي:

t(min)	0	10	20	30	40	50
$[A].10^{-2}$ mol/l	5	3.84	3.07	2.59	2.27	1.98

1- أثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية .

2- أحسب ثابت السرعة K بالطريقتين التحليلية و البيانية .

3- أحسب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

4- أحسب الزمن اللازم لبقاء 30% من التركيز الابتدائي للمادة A.

5- أحسب السرعة المتوسطة للتفاعل بين اللحظتين 25min و 45min .

إنتهى الموضوع الأول

اختبار في مادة: تكنولوجيا (هندسة الطرائق) / الشعبة: تقني رياضي / بكالوريا تجريبي ماي 2019

الموضـــــوع الثانـــــي

التمرين الأول: (08 نقاط)

1) مشتق هالوجيني (A) صيغته نصف المفصلة R-Cl يتفاعل مع المغنزيوم في وجود الإيثر الجاف كمايلي :

$$A + Mg \xrightarrow{R-O-R} B$$

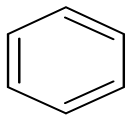
- إذا علمت أن نسبة المغنزيوم في المركب (B) هي **32%** . استنتج الصيغة نصف مفصلة لكل من (A) و(B).

تعطى : $C = 12g.mol^{-1}$; $H = 1g.mol^{-1}$; $Mg = 24g.mol^{-1}$; $Cl = 35.5g.mol^{-1}$

2) يدخل المركب (B) في سلسلة من التفاعلات التالية :

1) $B + CO_2 \xrightarrow{H_2O} C$

2) $C + SOCl_2 \longrightarrow D + SO_2 + HCl$

3) D +  $\xrightarrow{.......?} E + HCl$

4) $E + H_2 \xrightarrow{Pt} F$

5) $F \xrightarrow[170\ °C]{H_2SO_4} G + H_2O$

3) من جهة أخرى يتفاعل المركب (B) كما يلي :

6) $B + H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv N \xrightarrow{2H_2O} H + NH_3$

7) $H \xrightarrow[2)H_2O]{1)LiAlH_4} L$

8) $L \xrightarrow[350\ °C]{Al_2O_3} K + H_2O$

9) $nK \longrightarrow P$

أ. جد الصيغ نصف مفصلة للمركبات C . D . E .F .G . H. L . K . P.

ب. ماهو الوسيط المستعمل في التفاعل رقم (3) ؟.

ت. ما نوع التفاعل الأخير؟ .

اختبار في مادة: تكنولوجيا (هندسة الطرائق) / الشعبة: تقني رياضي / بكالوريا تجريبي ماي 2019

التمرين الثاني: (06 نقاط)

I) غليسريد ثلاثي كتلته المولية $832\ g.mol^{-1}$ معامل اليود له $I_i=61.07$ يحتوي على حمضين دهنيين متشابهين ،

- الإماهة الحامضية لهذا الغليسريد الثلاثي تعطي ما يلي :

- حمض دهني (A) له دليل التصبن $I_s=218$ ودليل اليود له $I_i=0$.
- حمض دهني (B) يتأثر بـ $KMnO_4$ في وسط حمضي ويعطي المركبات التالية :

$HOOC-(CH_2)_7-COOH$ ، $HOOC-CH_2-COOH$ ، $CH_3-(CH_2)_4-COOH$

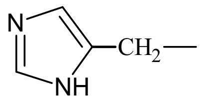
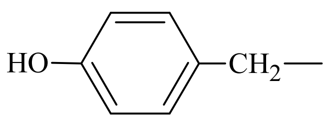
1- جد الصيغة نصف المفصلة لكل حمض من الحمضين الدهنيين (A) و (B) .

2- أحسب عدد الروابط المزدوجة الموجودة في الغليسريد الثلاثي .

3- استنتج الصيغ نصف المفصلة الممكنة للغليسريد الثلاثي .

$M_K = 39\ g/mol$; $M_I = 127 g/mol$; $M_C = 12 g/mol$; $M_O = 16 g/mol$; $M_H = 1 g/mol$

II) لديك جدول الأحماض الأمينية التالي:

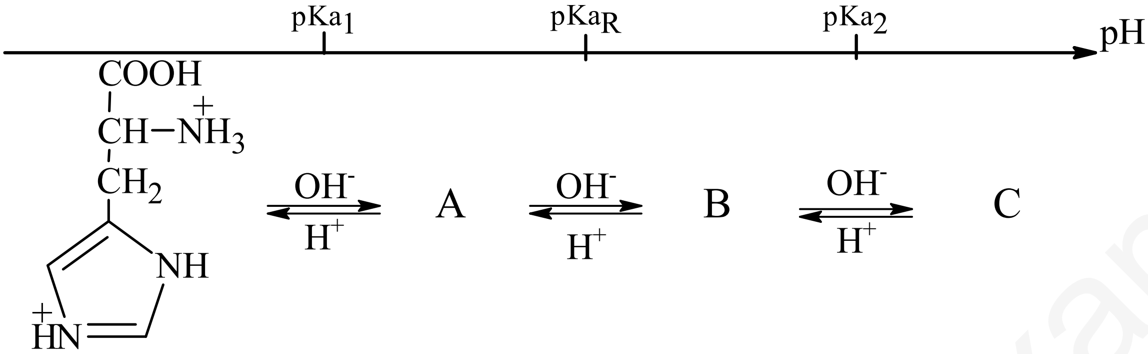
اسم الحمض الأميني	الجذر R	pKa_1	pKa_2	pKa_R	pH_i
هيستدين (His)		1,82	9,17	6.00	……
فالين (Val)	$H_3C-HC(CH_3)-$	2,32	……	/////	5,96
ليزين (Lys)	$H_2N-(CH_2)_4-$	2,18	8,95	……	9,74
تيروزين (Tyr)		2,20	9,11	10.07	……

أ. اكمل الجدول مع التعليل.

ب. صنف كل من Tyr و His و Val.

ت. اعط تمثيل فيشر بصيغة D و L لحمض الفالين (Val).

ث. يتأين حمض الهستدين عند تغير الـ pH من 1 الى 13 وفق المخطط الآتي:



– اكتب الصيغ الأيونية للمركبات C,B,A.

III) ليكن لديك ببتيد يتكون من الحمضين His و Tyr.

– اكتب الصيغ المحتملة لثنائي الببتيد عند pH=13.

التمرين الثالث: (06 نقاط)

I) يتحول مول من سكر الغلوكوز الصلب $C_6H_{12}O_{6(s)}$ في وجود محفز الى مولين من حمض اللاكتيك وفق التفاعل التالي عند 25°C:

$$C_6H_{12}O_{6(s)} \longrightarrow 2C_3H_6O_{3(\ell)}$$

1) اكتب معادلتي الإحتراق لكل من الغلوكوز الصلب و حمض اللاكتيك السائل.

2) جد قيمة أنطالبي التشكل $\Delta H^\circ_f\left(C_6H_{12}O_{6(s)}\right)$ و $\Delta H^\circ_f\left(C_3H_6O_{3(\ell)}\right)$.

3) احسب قيمة أنطالبي تفاعل تحول الغلوكوز الصلب إلى حمض اللاكتيك السائل.

المركب	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
ΔH°_f (kJ/mol)	−393	−286

$$\Delta H^o_{comb}\left(C_6H_{12}O_{6(s)}\right) = -2816\ kJ/mol\ ;\ \Delta H^o_{comb}\left(C_3H_6O_{3(\ell)}\right) = -1364\ kJ/mol$$

4) احسب أنطالبي تفاعل احتراق الغلوكوز الصلب عند 100°C.

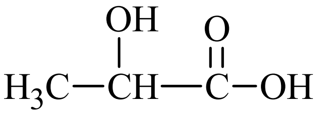
تعطى:

$H_2O_{(l)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$C_6H_{12}O_{6(s)}$	المركب
75.29	29,36	37,45	14.184+0.693T	$Cp(J.mol^{-1}.K^{-1})$

5) بالاعتماد على مخطط طاقات الروابط جد قيمة تبخر حمض اللاكتيك السائل $\Delta H^{\circ}_{vap}\left(C_3H_6O_{3(\ell)}\right)$

علما أن : $\Delta H^{\circ}_{sub(C)} = 717 kJ.mol^{-1}$

و صيغته نصف المفصلة كالتالي:



تعطى:

الرابطة	C - C	O = O	H - H	C - O	O - H	C - H	C = O
ΔH_d(KJ/mol)	348	498	436	351	462	413	843

II) .نضع داخل مسعر حراري 50ml من NaOH تركيزه 0.5mol /l ثم نضيف تدريجيا 50ml من حمض الآزوت HNO_3 تركيزه 0.5mol /l بعد انتهاء التفاعل **تحررت حرارة قدرها : 1464 J**

1- هل التفاعل ماص أم ناشر للحرارة ؟ . استنتج إشارة أنطالبي التعديل ΔH^0_{neutr}.

2- أحسب الأنطالبي المولي للتعديل ΔH^0_{neutr} .

3- في نفس الشروط السابقة استبدلنا حمض الآزوت بحمض الكلور HCl فوجدنا أن قيمة ΔH^0_{neutr} لم تتغير .

- اشرح ماهو السبب ؟.

انتهى الموضوع الثاني * بالتوفيق للجميع *

حل الموضوع الأول

العلامة	
مجموع	مجزأة

التمرين الأول : (07 نقاط)

(I

1- كمية الحرارة Q_1 التي اكتسبتها الجملة (مسعر + ماء):

- كمية الحرارة المكتسبة من طرف المسعر : $Q_{cal} = C_{cal}(T_{eq} - T_1)$
- كمية الحرارة المكتسبة من طرف الماء $eau = m_{eau} \times c_{eau}(T_{eq} - T_1)$

ومنه : $Q_1 = Q_{cal} + Q_{eau} = C_{cal}(T_{eq} - T_1) + m_{eau} \times c_{eau}(T_{eq} - T_1)$

$$Q_{1}=(C_{cal} + m_{eau} \times c_{eau})(T_{eq} - T_1) = (250 + (9000 \times 4.185))(300 - 293)$$

$$Q_1 = 265.405\ KJ$$

2- استنتاج كمية الحرارة Q_{comb} الناتجة عن إحتراق المركب السائل (A):

بما أن النظام المعزول فإن $(Q_{cal} + Q_{eau}) + Q_{comb} = 0$

$$Q_1 + Q_{comb} = 0 \ \ggg \quad Q_{comb} = -Q_1 = -265.405\ \text{KJ}$$

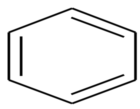
3- إثبات أن n=6 وأعط الصيغة نصف المفصلة للمركب السائل (A):

لدينا من العلاقة : $\Delta H^0_{comb} = \frac{Q_{comb}}{n_A}$

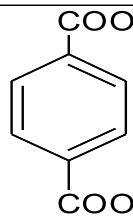
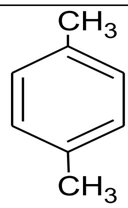
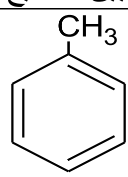
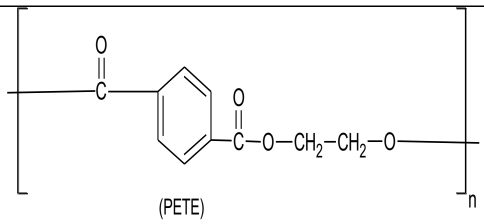
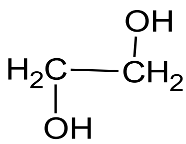
ومنه : $n_A = \frac{Q_{comb}}{\Delta H^0_{comb}} = \frac{-265.405}{-1337.5} = 0.08\ mol$

ولدينا : $n_A = \frac{m_A}{M_A} \ggg\ggg\gg M_A = \frac{m_A}{n_A} = \frac{6.3}{0.08} = 78.75\ g/mol$

$\gg M_A = 14n - 6 = 78.75 >>>> n = \frac{78.75+6}{14} = 6$

A : C_6H_6 : 

(II 1- تعيين الصيغ النصف مفصلة للمركبات :

H_3C-CH_2-OH (E)	 (D)	 (C_{para})	 (B)
		 (G)	$H_2C=CH_2$ (F)

2- اقتراح وسيط آخر بالنسبة للتفاعلين :

- بالنسبة للتفاعل (5) : حمض الكبريت H_2SO4 ودرجة حرارة $170\ ^0C$

- بالنسبة للتفاعل (6) : (أكسدة خفيفة) تكون ايضا بالأكجسين في وجود الفضة Ag ودرجة حرارة 200 ^0C متبوع بالاماهة ويقبل أيضا الماء الأكسجيني

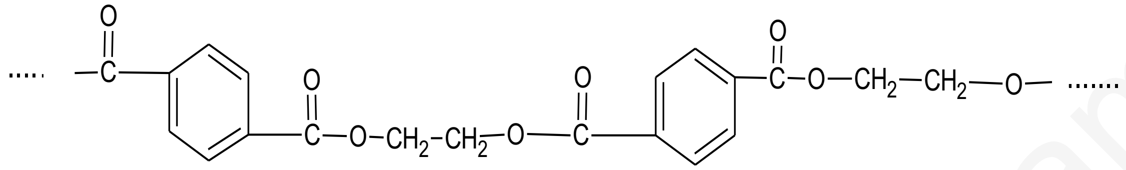
3-حساب الكتلة المولية للبوليمير المتشكل في التفاعل (7)، إذا كانت درجة البلمرة هي 18000 :

$$M_P = n \times M_m = (18000) \times (192) = 3456 \times 10^3\ g/mol$$

ملاحظة : M_m : هي الكتلة المولية لوحدة بنائية واحدة و الواقعة بين العارضتين

4- نوع البلمرة الممثلة في التفاعل (7) : هي بلمرة بالتكاثـــــــــــــــــف

- تمثيل مقطع من هذا البوليمير يتكون من وحدتين بنائيتين :



التمرين الثاني (07 نقاط) :

1- إيجاد الصيغة نصف المفصلة للحمضين الدهنيين A و B:

- **صيغة الحمض الدهني A** : $M_A \rightarrow (1) \times (M_{I_2})$

$$100g \rightarrow I_i$$

ومنه : $$M_A = \frac{100 \times M_{I_2}}{I_i} = \frac{100 \times 254}{90.07} = 282 g/mol$$

$$M_A = 14n + 30 = 282 \rightarrow n = \frac{282 - 30}{14} = 18$$

$A : C18{:}1\Delta^9$ >>> $CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$

- **صيغة الحمض الدهني B** : مادام $I_i = 0$ فهو حمض دهني مشبع صيغته المجملة هي $C_nH_{2n}O_2$

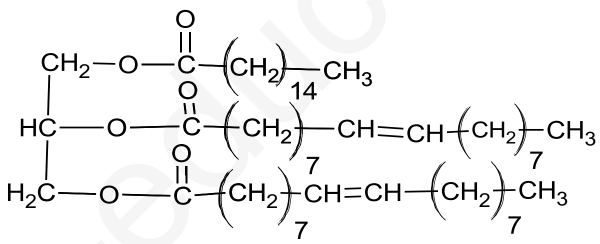
- (TG) + 3 (H_2O) ⟵ glycérol + 2(A) + (B)

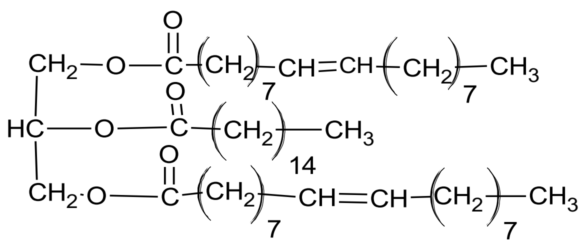
ومن العلاقة : $$M_{gluc} + 2M_A + M_B = M_{TG} + M_{H2O}$$

$$M_B = M_{TG} + M_{H2O} - M_{gluc} + 2M_A = (858 + 54) - (92 + 564) = 256 g/mol$$

$B{:}\ C16{:}0 \quad CH_3\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}COOH$

2- الصيغ نصف المفصلة الممكنة لثلاثي الغليسيريد (TG).

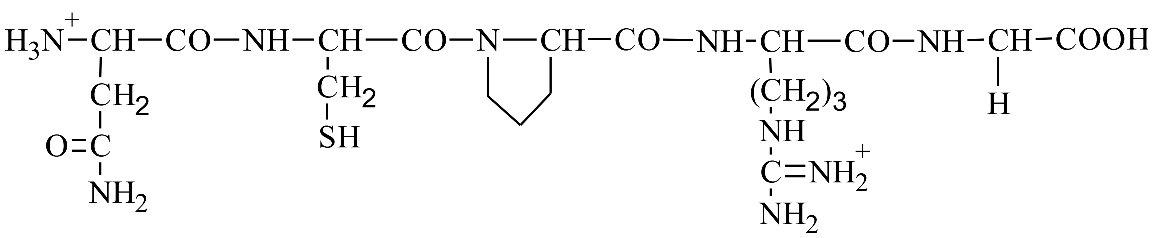




3- حساب قرينة التصبن I_s لثلاثي الغليسيريد:

$$I_s = \frac{3M_{KOH} \times 10^3}{M_{TG}} = \frac{3 \times 56 \times 10^3}{858} = 195.8$$

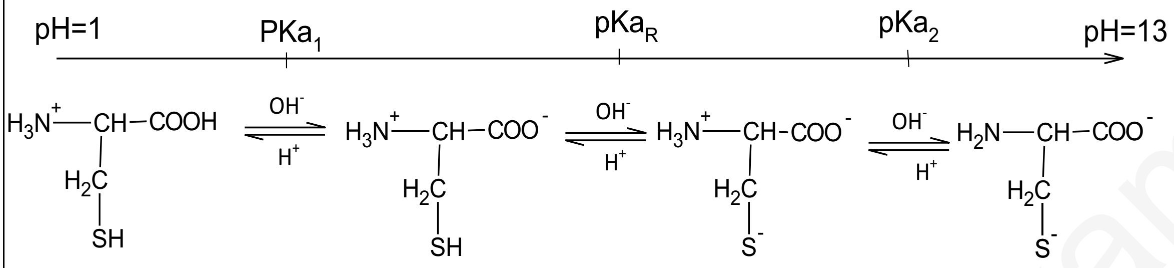
I)1- كتابة صيغة الببتيد عند PH=1 :



2- التصنيـــــــف :

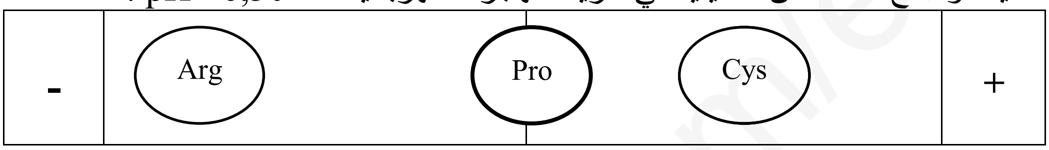
- Gly : حمض آميني خطي ذو سلسلة كربونية بسيطة
- ASn : حمض آميني خطي آميدي
- Cys : حمض آميني خطي كبريتي

3) الصيغ الأيونية للسيستئين (Cys) لما يتغير pH من 1 الى 13 :



4-أ)

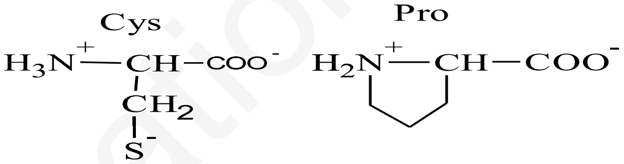
تحديد مواضع الاحماض الامينية في شريط الهجرة الكهربائية عند pH= 6,30 :



ب) كتابة الصيغ الأيونية لكل من (Cys) و (Pro) عند قيمة pH= 6,30 مع التبرير :

$$pHi_{(cys)} = \frac{pK_{a1} + pK_R}{2} = \frac{1.96 + 8.18}{2} = 5.07$$

$$pHi_{(pro)} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1.99 + 10.60}{2} = 6.30$$



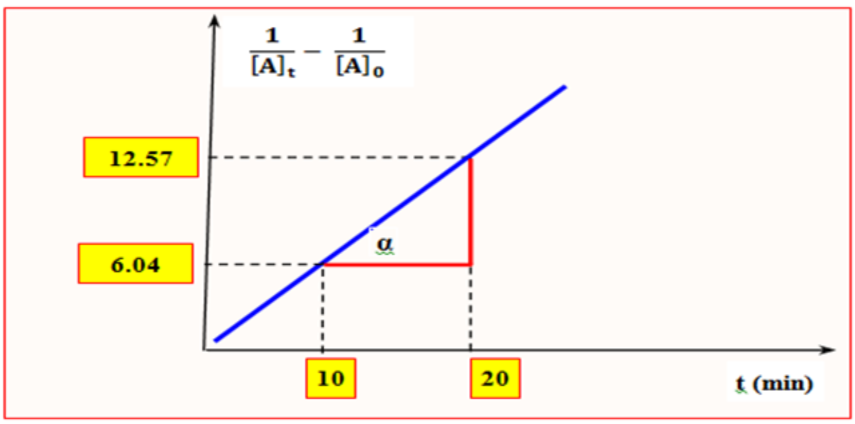
$pH_{i(Cys)} < pH$ $\quad$ $pH_{i(pro)} = pH$

التمرين الثالث: (06 نقاط)

1– أثبات أن التفاعل من الرتبة الثانية: إكمال الجدول التالي

t(min)	0	10	20	30	40	50
$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}$	0	6.04	12.57	18.61	24.05	30.5

- رسم المنحنى : $f(t)= \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}$



الصفحة
03

- بما أن البيان عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ وميله موجب (k) فإن التفاعل من الرتبة الثانية.

2- حساب ثابت السرعة K بالطريقتين التحليلية والبيانية :

- **البيانية :** بعد أخذ نقطتين من المنحنى نعوض قيم الاحداثيات في العلاقة التالية:

- $$k = tg\alpha \quad => \quad k = \frac{\left(\frac{1}{[A]_{20}} - \frac{1}{[A]_{10}}\right)}{20-10} = \frac{(12.57-6.04)}{10} = 0.65\ L.mol^{-1}min^{-1}$$

- **التحليلية :** نحسب قيمة k من أجل كل قيمة لـ [A] و الزمن t الموافق ثم نحسب القيمة المتوسطة لـ k:

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_o} = kt \quad => \quad k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_o}\right)$$

$$t = 10min >> K_1 = \frac{1}{10}(6.04) = 0.6\ L.mol^{-1}min^{-1}$$

$$t = 20\ min >> K_2 = \frac{1}{20}(12.57) = 0.63L.mol^{-1}min^{-1}$$

$$t = 40\ min >> K_3 = \frac{1}{40}(24.05) = 0.6L.mol^{-1}min^{-1}$$

$$K = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3} = 0.6\ L.mol^{-1}min^{-1}$$

3- حساب زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: من أجل

$$t = t_{1/2} \quad => [A] = \frac{[A]_o}{2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K[A]_o} = \frac{1}{(0.6)(0.05)} = 33.33\ min$$

4- حساب الزمن اللازم لبقاء 30% من التركيز الابتدائي للمادة A :

$$t = \frac{1}{K}\left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_o}\right)$$

$$[A]_t = 0.3[A]_o$$

نعوض في المعادلة الزمنية :

$$t = \frac{1}{K}\left(\frac{1}{0.3[A]_0} - \frac{1}{[A]_o}\right) = \frac{1}{0.6}\left(\frac{1}{0.3 \times 0.05} - \frac{1}{0.05}\right) = 77.77\ min$$

5- حساب السرعة المتوسطة للتفاعل بين اللحظتين 25min و45min :

- نحسب التركيز [A] عند الزمن t=25 min والزمن t=45 min :

- حساب $[A]_{25}$:

$$\frac{1}{[A]_{25}} - \frac{1}{[A]_o} = k(25)$$

$$\frac{1}{[A]_{25}} - \frac{1}{0.05} = 0.6 \times 25 >> [A]_{25} = 0.023\ mol/l$$

- حساب $[A]_{45}$:

$$\frac{1}{[A]_{45}} - \frac{1}{[A]_o} = k(45)$$

$$\frac{1}{[A]_{45}} - \frac{1}{0.05} = 0.6 \times 45 >> [A]_{45} = 0.021\ mol/l$$

- حساب السرعة المتوسطة V_m :

$$V_m = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{[A]_{45} - [A]_{25}}{45 - 25}$$

$$V_m = -\frac{(0.021) - (0.023)}{(45) - (25)} = 1 \times 10^{-4}\ mol.L^{-1}.min^{-1}$$

التمرين الأول : (08 نقاط)

1) إستنتاج صيغة المركب A و B:

- **المركب B :** هو مركب عضوي مغنزيومي صيغته نصف المفصلة والتي توافق الضيغة التالية :

$(C_nH_{2n+1} - \text{MgCl})$ ولدينا من قانون النسب $\frac{M_{Mg}}{32\%} = \frac{M_B}{100\%}$ ومنه :

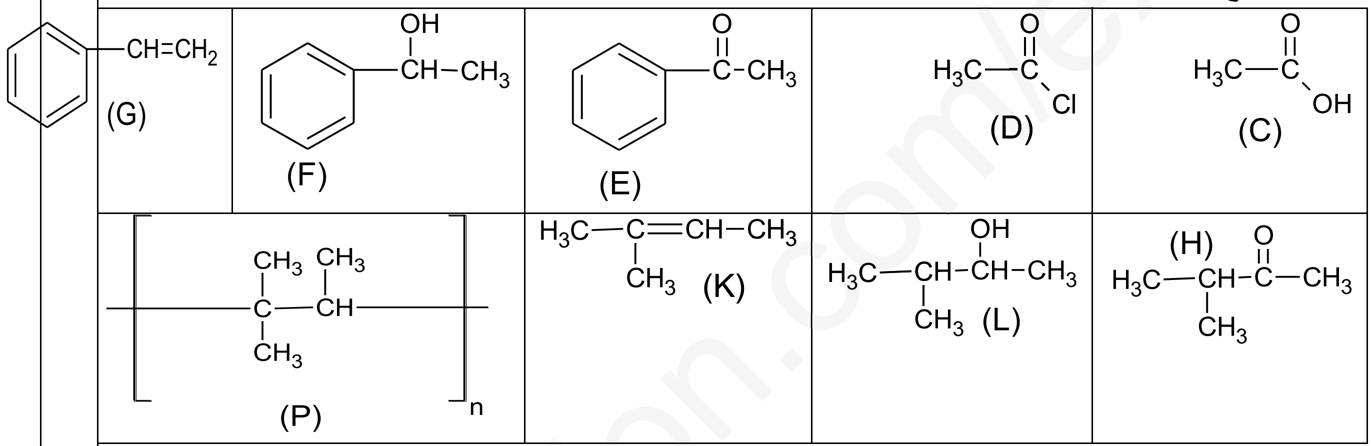
$$M_B = \frac{(M_{Mg}) \times (100)}{32} = \frac{24 \times 100}{32} = 75\text{g/mol}$$

ومن جهة أخرى : $M_B = 14n + 61.5 = 74 \ggg n = \frac{75-61.5}{14} = 1$

ومنه :

A	B
$CH_3 - Cl$	$CH_3 - MgCl$

2) أ- الصيغ نصف مفصلة للمركبات التالية :



ب- الوسيط المستعمل في التفاعل رقم (3): هو حمض لويـــــس $AlCl_3$

ج- نوع التفاعل الأخير : هو بلمرة بالضم .

التمرين الثاني : (06 نقاط)

-1 إيجاد الصيغة نصف المفصلة لكل حمض من الحمضين الدهنيين (A) و (B):

- **الحمض الدهني (A)** : دليل اليود له I_i=0 ومنه هو حمض دهني مشبع صيغته المجملة

$C_nH_{2n}O_2$

ولدينا من العلاقة النظرية لقرينة التصبن أن : $M_A \rightarrow M_{KOH}$

$1\text{g} \rightarrow I_s.10^{-3}$

$$M_A = \frac{M_{KOH.} \times 10^3}{I_s} = \frac{56 \times 10^3}{218} = 256\ \text{g}/mol$$

$A :\ \ C16:0\ \ \ CH_3\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}COOH$

- **الحمض الدهني (B)** : $CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$

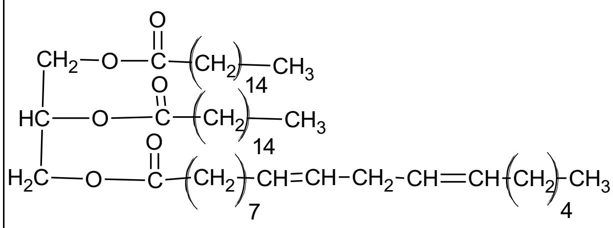
B $:C18: 2\Delta^{9.12}$

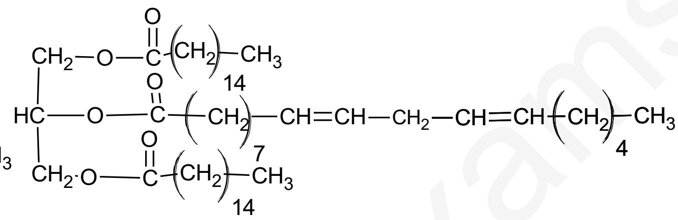
2- حساب عدد الروابط المضاعفة ي الغليسريد الثلاثي :

$$M_A \to (x).(M_{I_2}) ==> x = \frac{(832)(60.07)}{(100)(254)} = 2$$

$$100g \to I_i$$

3- استنتج الصيغ نصف المفصلة الممكنة للغليسريد الثلاثي :





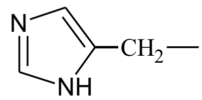
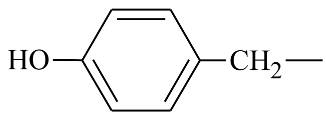
II) أ – اكمل الجدول مع التعليل:

$$pHi_{(His)} = \frac{pK_{a2} + pK_R}{2} = \frac{9.17 + 6}{2} = 7.59$$

$$pHi_{(Val)} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} =>> pK_{a2} = (2pHi_{(Val)} - pK_{a2}) = 9.62$$

$$pHi_{Lys} = \frac{pK_{aR} + pK_{a2}}{2} =>> pK_{aR} = (2pHi_{(Val)} - pK_{a2}) = 10.53$$

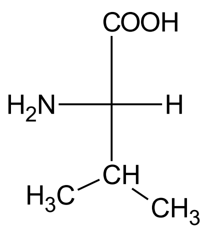
$$pHi_{(Tyr)} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} =>> pHi_{(Tyr)} = \frac{2.2 + 9.11}{2} = 5.66$$

pH_i	pKa_R	pKa_2	pKa_1	الجذر R	اسم الحمض الأميني
7.59	6.00	9,17	1,82		هيستدين (His)
5,96	/////	9.62	2,32	H_3C-HC- (CH$_3$)	فالين (Val)
9,74	10.53	8,95	2,18	$H_2N-(CH_2)_4-$	ليزين (Lys)
5.66	10.07	9,11	2,20		تيروزين (Tyr)

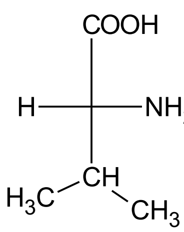
ب- التصنيـــــــف :

- Val: حمض آميني خطي ذو سلسلة كربونية بسيطة
- His: حمض آميني حلقي غير عطري
- Tyr: حمض آميني حلقي عطري

ت–تمثيل فيشر بصيغة D و L لحمض الفالين (Val):

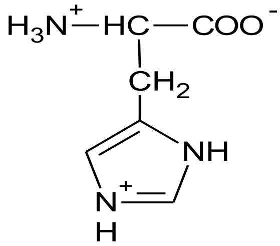
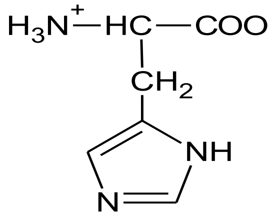
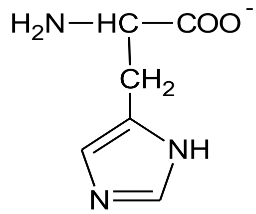


(L)



(D)

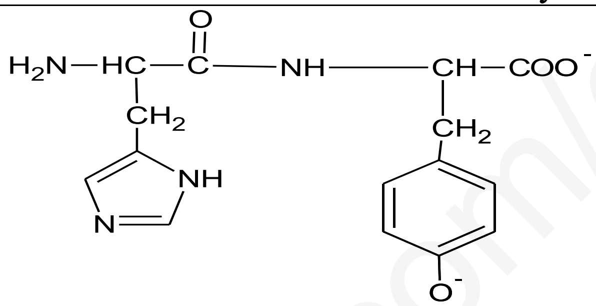
ث- يتأين حمض الهستدين عند تغير الـ pH من 1 الى 13 :

 (A)	 (B)	 (C)

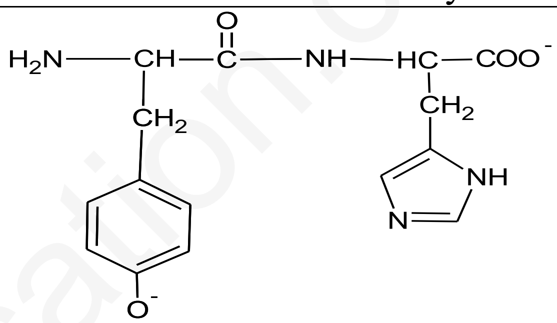
(III

– كتابة الصيغ المحتملة لثنائي الببتيد عند pH=13 :

- حالة ثنائي ببتيد : His –Tyr :



- حالة ثنائي ببتيد : Tyr–His :



التمرين الثالث : (06 نقاط)

1) اكتب معادلتي الإحتراق لكل من الغلوكوز الصلب و حمض اللاكتيك السائل.

$1) C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_{comb} = -2816 KJ/mol$

$2) C_3H_6O_{3(liq)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_{comb} = -1364 KJ/mol$

2) قيمة أنطالبي التشكل $\Delta H^\circ_f\left(C_6H_{12}O_{6(s)}\right)$ إنطلاقا من معادلة 01 الغلوكوز الصلب :

$$\Delta H^0_{comb} = \left[6\Delta H^0_f\left(CO_{2(g)}\right) + 6\Delta H^0_f\left(H_2O_{(l)}\right)\right] - \left[\Delta H^0_f\left(C_6H_{12}O_{6(s)}\right) + 6\Delta H^0_f\left(O_{2(g)}\right)\right]$$

$$\Delta H^0_f\left(C_6H_{12}O_{6(s)}\right) = 2816 - 2358 - 1716 = -1258\ KJ/mol$$

•

- قيمة أنطالبي التشكل لحمض اللاكتيك السائل $\Delta H^{\circ}_{f}\left(C_3H_6O_{3(\ell)}\right)$. من المعادلة رقم 02 :

$$\Delta H^0_{comb} = \left[3\Delta H^0_f\left(CO_{2(g)}\right) + 3\Delta H^0_f\left(H_2O_{(l)}\right)\right] - \left[\Delta H^0_f\left(C_6H_{12}O_{6(s)}\right) + 3\Delta H^0_f\left(O_{2(g)}\right)\right]$$

$$\Delta H^0_f\left(C_3H_6O_{3(liq)}\right) = 1364 - 1179 - 858 = -673\ KJ/mol$$

3) حساب قيمة أنطالبي تفاعل تحول الغلوكوز الصلب إلى حمض اللاكتيك السائل :

$$\Delta H^0_r = 2\Delta H^0_f\left(C_3H_6O_{3(liq)}\right) - \Delta H^0_f\left(C_6H_{12}O_{6(s)}\right)$$

$$\Delta H^0_r = 2(-673) - (-1258) = -88\ KJ/mol$$

4) حساب أنطالبي تفاعل احتراق الغلوكوز الصلب عند $100°C$: حسب قانون كيرشوف

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{To} + \int_{To}^{T}\left(\sum Cp_{produits} - \sum Cp_{réactifs}\right)dT$$

$$\Delta C_P = \left[6C_{P_{CO2}} + 6C_{P_{H2O}}\right] - \left[C_{P_{C_6H_{12}O_{6(s)}}} + 6C_{P_{O2}}\right]$$

$$\Delta C_P = [6(37.45) + 6(75.29)] - [6(29.36) + 14.184 + 0.693T\ ]$$

$$\Delta C_P = (486.096 - 0.693)\mathrm{T}$$

$$\Delta H_{373} = -2816 + \int_{298}^{373}(486.096 - 0.693)\mathrm{T}\,dT$$

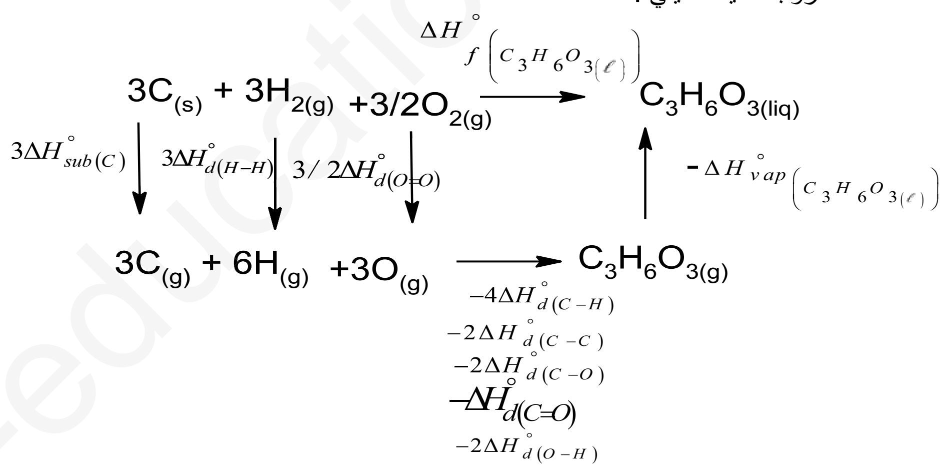
$$\Delta H_{373} = -2816 + (486.096\,T|_{298}^{373} - \frac{0.693}{2}T^2|_{298}^{373}) \times 10^{-3}$$

$$\Delta H_{373} = -2816 + [486.096(373 - 298) - 0.3465(373^2 - 298^2) \times 10^{-3}]$$

$$\Delta H_{373} = -2797\ KJ/mol$$

5) حساب قيمة تبخر حمض اللاكتيك السائل $\Delta H^{\circ}_{vap}\left(C_3H_6O_{3(\ell)}\right)$:

من خلال مخطط طاقات الروابط لدينا ما يلي :



$$\Delta H^0_f = 3\Delta H^0_{sub(C)} + 3\Delta H^0_{d(H-H)} + \frac{3}{2}\Delta H^0_{d(O=O)} - 4\Delta H^0_{d(C-H)} - 2\Delta H^0_{d(C-C)} - 2\Delta H^0_{d(C-O)} - \Delta H^0_{d(C=O)} - 2\Delta H^0_{d(O-H)} - \Delta H^0_{Vap}$$

$$\Delta H^0_{Vap} = 3\Delta H^0_{sub(C)} + 3\Delta H^0_{d(H-H)} + \frac{3}{2}\Delta H^0_{d(O=O)} - 4\Delta H^0_{d(C-H)} - 2\Delta H^0_{d(C-C)} - 2\Delta H^0_{d(C-O)} - \Delta H^0_{d(C=O)} - 2\Delta H^0_{d(O-H)} - \Delta H^0_f$$

$$\Delta H^0_{Vap} = 3(717) + 3(436) + \frac{3}{2}(498) - 4(413) - 2(348) - 2(351) - (843) - 2(462) - (-673)$$

$$\boxed{\Delta H^{\circ}_{vap}\left(C_3H_6O_{3(\ell)}\right) = 62KJ\ /\ mol}$$

(II

1- التفاعل بين NaOH و HNO_3 هو تفاعل ناشر للحرارة وإشارة أنطالبي التعديل ΔH^0_{neutr} سالبة (-)

2- حساب الأنطالبي المولي للتعديل ΔH^0_{neutr} :

$$\Delta H^0_{neutr} = \frac{-1464}{n} = \frac{-1464}{C \times V} = \frac{-1464}{(0.5)(0.05)}$$

$$\Delta H^0_{neutr} = -58.56\ KJ/mol$$

3- في نفس الشروط السابقة استبدلنا حمض الآزوت بحمض الكلور HCl فوجدنا أن قيمة ΔH^0_{neutr} لم تتغير .

السبب : لأن تفاعل التعديل يتم بين شاردتي H_3O^+ و OH^- .